

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 88108846.2

51 Int. Cl.⁴ G03C 5/54 , G03C 1/02

22 Anmeldetag: 03.06.88

30 Priorität: 13.06.87 DE 3719880

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.12.88 Patentblatt 88/51

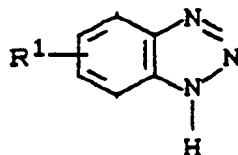
84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1(DE)

72 Erfinder: **Peters, Manfred, Dr.**
Gutenbergstrasse 25
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Öhlschläger, Hans, Dr.**
Am Katterbach 34
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Kaluschke, Thomas**
Metzholz 76a
D-5653 Leichlingen 2(DE)
Erfinder: **Wingender, Kaspar**
Rüttersweg 53
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Schenk, Günther, Dr.**
Rybnikerstrasse 6
D-5000 Köln 80(DE)
Erfinder: **Boie, Immo, Dr.**
Stöcken 13a
D-5653 Leichlingen(DE)

54 **Farbfotografisches Wärmeentwicklungsverfahren.**

57 Verfahren zur Herstellung von farbigen Bildern nach dem farbfotografischen Farbdiffusionsverfahren, wobei die Entwicklung durch Wärme und Wasser herbeigeführt wird. Die als Zusatz zum lichtempfindlichen Material verwendete Kombination von Antischleiermitteln, insbesondere die Kombination der Verbindungen der Formeln I und II, bewirkt eine deutlich verbesserte Lagerstabilität und Empfindlichkeitskonstanz bei guter D_{min} - D_{max} -Relation.

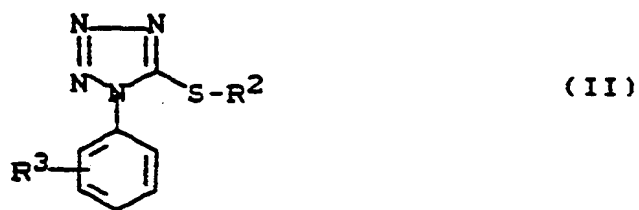


(I)

worin bedeuten

R¹ Wasserstoff, Alkyl mit bis zu 6 C-Atomen, Hydroxy, Halogen, Alkoxy oder Substituenten, die zusammen einen ankondensierten Benzolring bilden.

EP 0 295 507 A2



worin bedeuten

R² bei der Entwicklung des Materials abspaltbare Gruppe.

R³ Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit bis zu 4 C-Atomen, Alkoxy, Carboxy, Carbalkoxy, Carbonamido oder Sulfonamido.

Farbfotografisches Wärmeentwicklungsverfahren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung farbiger Bilder nach dem Farbdiffusionsverfahren, wobei die Entwicklung in der Wärme in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird. Die Entwicklungsaktivierung erfolgt durch einen eingelagerten Basenspender im Beizblatt. Das Material enthält als Zusatz Substanzkombinationen, die zur Verbesserung der Sensitometrie und Lagerstabilität des lichtempfindlichen Elementes dienen.

Es ist bekannt, mittels geeigneter farbfotografischer Aufzeichnungsmaterialien farbige Bilder durch Wärmebehandlung herzustellen. Als farbgebende Verbindungen eignen sich hierbei in besonderem Maße solche, die in nicht-diffundierender Form in die Schicht eines fotografischen Aufzeichnungsmaterials eingelagert werden können und als Folge der Entwicklung einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermögen (Farbabspalter).

Die besondere Eignung solcher Farbabspalter beruht auf dem Umstand, daß die bildmäßig freigesetzten Farbstoffe auf besondere Bildempfangsschichten übertragen werden können unter Bildung eines brillanten Farbbildes, das nicht von störendem Bildsilber oder Silberhalogenid überlagert ist und dementsprechend keiner Nachbehandlung bedarf. Durch Kombination von Wärmeentwicklung und Farbdiffusion ergibt sich somit ein vorteilhaftes Schnellverfahren zur Herstellung farbiger Bilder. Ein hierfür geeignetes Aufzeichnungsmaterial ist beispielsweise beschrieben in DE-A-32 15 485.

Nach dieser Veröffentlichung wird ein Aufzeichnungsmaterial mit einer Schicht, die eine Kombination aus Silberhalogenid, Silberbenzotriazol, einem Farbabspalter und Guanidintrichloracetat (Basenspender) enthält, bildmäßig belichtet und anschließend in Kontakt mit einem Bildempfangsblatt einer Wärmebehandlung unterworfen, wobei der bildmäßig freigesetzte Farbstoff auf das Bildempfangsblatt übertragen wird. Für die Herstellung mehrfarbiger Bilder müssen mehrere solcher Kombinationen vorhanden sein, wobei das Silberhalogenid in jeder dieser Kombinationen für einen anderen Spektralbereich des Lichtes empfindlich ist und entsprechend seiner Spektralempfindlichkeit einen Farbabspalter zugeordnet enthält, der einen Farbstoff einer anderen Farbe freisetzt, meist einer Farbe, die komplementär ist zu der Farbe des Lichtes, für die das betreffende Silberhalogenid eine überwiegende Empfindlichkeit aufweist. Solche Zuordnungen können in verschiedenen Schichten übereinander angeordnet sein.

Für die Entwicklung und insbesondere die Diffusion der freigesetzten Farbstoffe sind alkalische Bedingungen förderlich; diese entstehen beispielsweise bei der Zersetzung des erwähnten Basenspenders aufgrund der Wärmebehandlung. Wenn andererseits die alkalischen Bedingungen vorzeitig entstehen, z.B. bei ungenügender Stabilität des Basenspenders, oder wenn in dem Aufzeichnungsmaterial eine Base in freier Form vorliegt, dann läßt die Stabilität des Aufzeichnungsmaterials zu wünschen übrig und es ist - schwierig, insbesondere bei längerer Lagerung des Aufzeichnungsmaterials vor Gebrauch, einen ausreichenden Dichteunterschied zwischen Bereichen geringer und starker Belichtung zu erhalten.

Es sind bereits zahlreiche chemische Verbindungen als Basenspender vorgeschlagen worden, z.B. in DE-A-35 29 930, DE-A-35 29 934, DE-A-35 30 053, DE-A-35 30 063, DE-A-30 201, DE-A-35 30 213 und DE-A-35 30 214; doch haben diese insgesamt nicht zu völlig befriedigenden Ergebnissen geführt.

Es ist auch bereits bekannt (z.B. aus EP-A-0 121 765), daß der Farbübertrag einer bildmäßigen Verteilung beweglicher Farbstoffe aus einer ursprünglich lichtempfindlichen Schicht in eine Bildempfangsschicht durch eine Wärmebehandlung in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden kann, wobei beispielsweise ein mit Wasser befeuchtetes Bildempfangsblatt in Kontakt mit einem bereits entwickelten, die beweglichen Farbstoffe enthaltenden Blatt erwärmt wird. Die für die Farbdiffusion erforderliche Base ist dabei in dem ursprünglich lichtempfindlichen Blatt vorhanden, in dem es bei der vorausgegangenen Entwicklung durch Wärmebehandlung in Abwesenheit von Wasser aus einer Basenvorläuferverbindung freigesetzt worden ist. Auch diese Verfahrensweise weist naturgemäß alle Nachteile jener Verfahren auf, bei denen die thermolabilen Basenspender in engem Kontakt mit den lichtempfindlichen Schichten vorliegen und die Base daraus bei der Entwicklung durch thermische Behandlung freigesetzt wird.

Eine Möglichkeit, die geschilderten Probleme zu umgehen, besteht darin, den vorzeitigen Kontakt des lichtempfindlichen Elementes mit der Basenverbindung bzw. Basenvorläuferverbindung zu vermeiden. Dies wird dadurch erreicht, daß die Base bzw. die Basenvorläuferverbindung einem nicht lichtempfindlichen Element einverleibt wird, welches von dem lichtempfindlichen Element getrennt gelagert wird und mit ihm erst bei der Entwicklung in Kontakt gebracht wird. So kann beispielsweise die Einbringung des Basenspenders in ein Bildempfangselement erfolgen, das getrennt von dem lichtempfindlichen Element auf einer separaten Unterlage aufgebracht ist. Das Bildempfangselement übernimmt in diesem Fall eine Doppelfunktion. Es dient einmal als basengebendes Element zur Aktivierung des Entwicklungsprozesses, zum anderen als Beizmittel zur Fixierung des bildmäßig freigesetzten Farbstoffs. Als Basenspender im Bildempfangsblatt

können Guanidiniumsalze wie zum Beispiel Guanidiniumcarbonat Verwendung finden. Diese Verfahrensweise erfordert aber Maßnahmen, die sowohl eine Verbesserung der Sensitometrie und Lagereigenschaften als auch die Stabilisierung des lichtempfindlichen Elements betreffen!

Antischleiermittel, Stabilisatoren und Stabilisatorvorläuferverbindungen sind in der Hauptsache schwefel- und stickstoffhaltige Verbindungen. Ihr Einsatz bei Silberhalogenidmaterialien ist hinreichend in Veröffentlichungen beschrieben worden. Verwiesen sei hier auf eine zusammenfassende Darstellung in Research Disclosure (1976) Nr. 15162, Seiten 75-87, sowie in T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th Ed, Macmillan, 1977, p. 396-399. Beispiele für den Einsatz von Stabilisatoren bei einem wärmeentwickelbaren Farbdiffusionsmaterial finden sich in DE-A-33 45 023. Beschrieben werden hier Verbindungen mit Phenylmercaptanstruktur, die einen schleiersenkenden Effekt ausüben. In DE-A-35 26 315 wird eine breite Palette typischer Antischleiermittel bzw. Stabilisatoren in einer speziellen Funktion als Auflösungsverzögerer für ein lichtunempfindliches Silbersalz in einem Silberhalogenid/Farbdiffusionssystem, das wärmeentwickelbar ist, beschrieben. Als Effekt wird hier auf gute D_{\min} / D_{\max} - und Lagerungseigenschaften abgehoben. Stabilisatorvorläufer, die erst beim Verarbeitungsprozeß freigesetzt und damit wirksam werden, sind in US-A-4 639 408 und in EP-A-187 343 angegeben. Als Verbesserung wird hier auf eine hohe Verarbeitungskonstanz hingewiesen. Als Schichtzusatz im Bildempfangselement eines wärmeentwickelbaren Farbdiffusionsmaterials wird in US-A-4 619 883 eine Fülle typischer Verbindungen beschrieben, die schleiersenkende Wirkung haben.

Bei Einsatz bekannter Antischleier- bzw. Stabilisatorverbindungen zeigte sich jedoch, daß bei dem hier vorliegenden fotografischen Wiedergabeverfahren die gewünschte Wirkung hinsichtlich einer guten D_{\min} / D_{\max} -Relation und einer hohen Stabilität nach Lagerung nicht erzielt wurde. Verbesserungen waren hier noch erforderlich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines einfach verarbeitbaren Farbdiffusionsmaterials zu entwickeln.

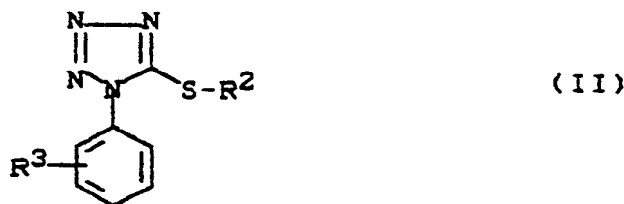
Die durch Wärme und Zugabe von Wasser entwickelbaren Bilder sollen sich durch eine hohe Lagerstabilität in Bezug auf möglichst geringe Veränderungen des D_{\min} / D_{\max} -Verhältnisses und der Empfindlichkeit auszeichnen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von farbigen Bildern nach dem fotografischen Farbdiffusionsverfahren, bei dem ein erstes blattförmiges Material, das auf einem Schichtträger mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens eine nicht-diffundierende farbgebende Verbindung enthält, die in der Lage ist, bei der Entwicklung bildmäßig gespalten zu werden und dabei einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen und/oder ein zweites nicht-lichtempfindliches blattförmiges Material, das ein Salz einer starken organischen Base und einer schwachen Säure enthält, mit einer wäßrigen Flüssigkeit befeuchtet werden/wird, die beiden blattförmigen Materialien in beschichtungsseitigem Kontakt miteinander auf 50 bis 100 °C erwärmt und anschließend voneinander getrennt werden. Das erste blattförmig lichtempfindliche Material enthält eine Kombination der Verbindungen der Formel I und II,



worin bedeuten

R^1 Wasserstoff, Alkyl mit bis zu 6 C-Atomen, Hydroxy, Halogen, Alkoxy oder Substituenten, die zusammen einen ankondensierten Benzolring bilden,



worin bedeuten

R² bei der Entwicklung des Materials abspaltbare Gruppe,

R³ Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit bis zu 4 C-Atomen, Alkoxy, Carboxy, Carbalkoxy, Carbonamido oder Sulfonamido.

5 Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn das erste blattförmige lichtempfindliche Material zusätzlich mindestens eine Verbindung einer der Formeln III und IV enthält.



(III)

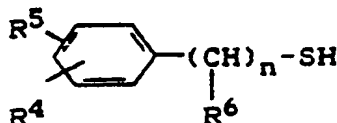
worin bedeuten

Q den erforderlichen Rest zur Vervollständigung einer heterocyclischen Gruppe mit 5- oder 6-gliedrigem heterocyclischen Ring,

15 X eine Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe oder einen Rest, der eine Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe enthält.

Der heterocyclische Ring der Formel III, der durch Q vervollständigt wird, kann ein Oxazol-, Thiazol-, Selenazol-, Imidazol-, Triazol-, Oxadiazol-, Thiadiazol-, Tetrazol-, Pyridin-, Pyrimidin-, Oxazin-, Thiazin-oder Triazolring sein.

20 Die heterocyclischen Ringe können ihrerseits weiter substituiert sein wie z.B. durch Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Hydroxy-, Alkoxy-, Halogen-, substituierte Amino-, Sulfonamid-Gruppierungen oder sie können Benzo- oder Naphthogruppen sein.



(IV)

30 worin bedeuten:

R⁴ Wasserstoff, Alkyl mit bis zu 18 C-Atomen, Alkoxy oder Halogen,

R⁵ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit bis zu 18 C-Atomen,

R⁶ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit bis zu 3 C-Atomen,

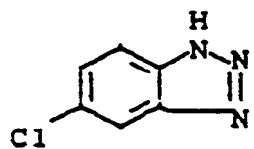
n 0, 1 oder 2.

35 Zur Fixierung des bildmäßig freigesetzten Farbstoffes kann im nicht-lichtempfindlichen blattförmigen Material ein Beizmittel eingesetzt werden.

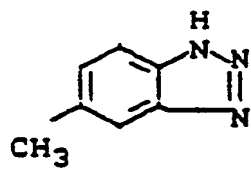
Die für das Farbdiffusionsverfahren nötigen starken organischen Basen können dem nicht lichtempfindlichen blattförmigen Material in Form von Guanidiniumsalzen zugesetzt werden.

40 Nachstehend sind spezifische Beispiele für wirksame erfindungsgemäße Verbindungen angegeben, wobei Verbindungen gemäß den Formeln I mit NH, II mit STP, III und IV mit SH bezeichnet werden.

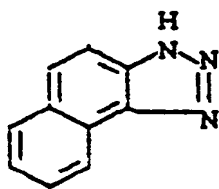
NH-1



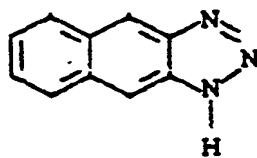
NH-2



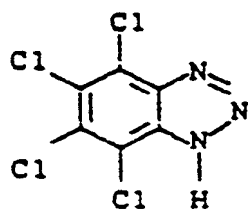
NH-3

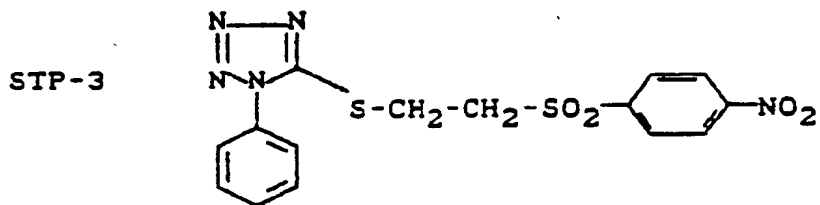
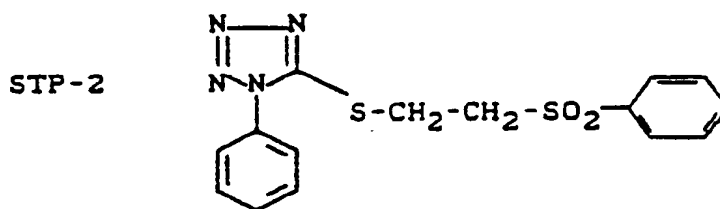
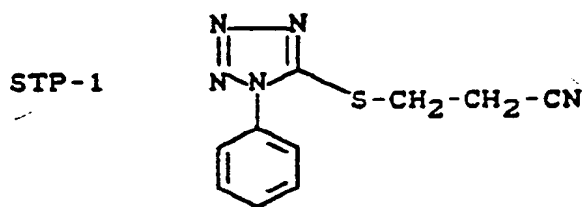
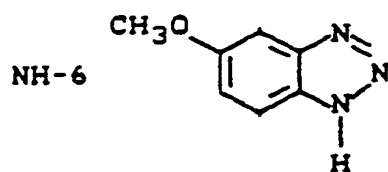


NH-4

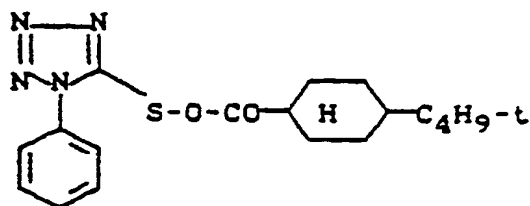


NH-5

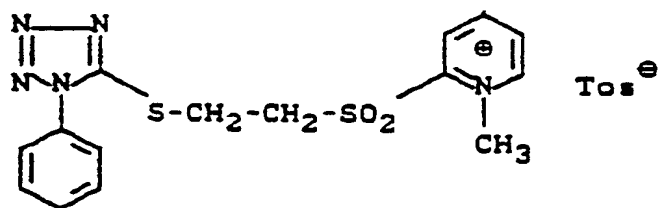




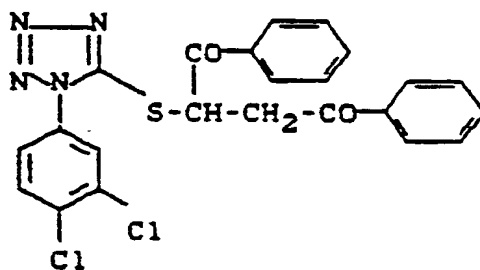
STP-4



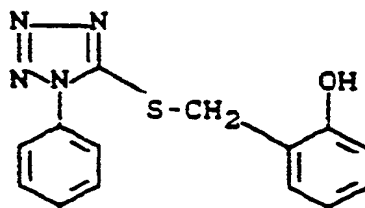
STP-5



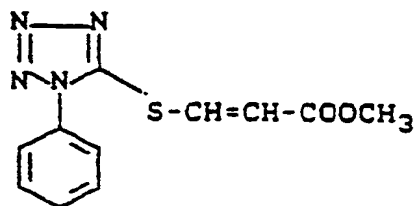
STP-6



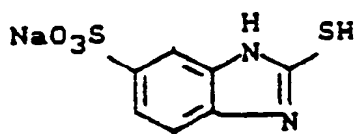
STP-7



STP-8

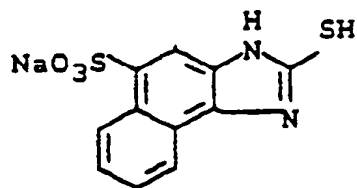


SH-1



5

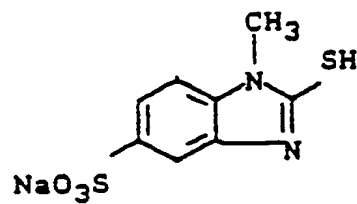
SH-2



10

15

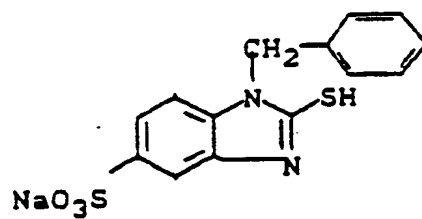
SH-3



20

25

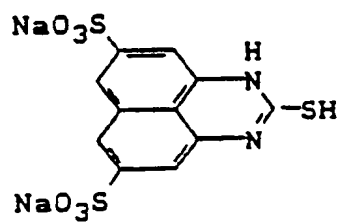
SH-4



30

35

SH-5



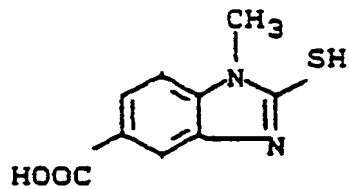
40

45

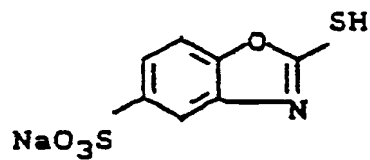
50

55

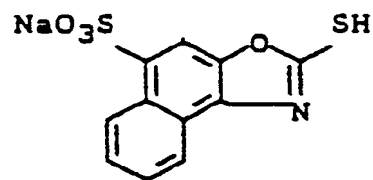
SH-6



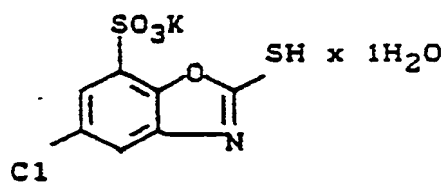
SH-7



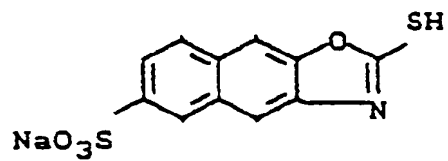
SH-8



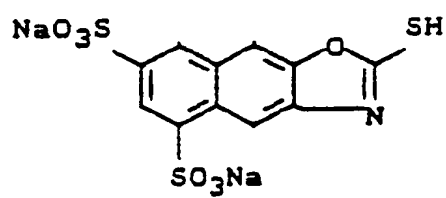
SH-9



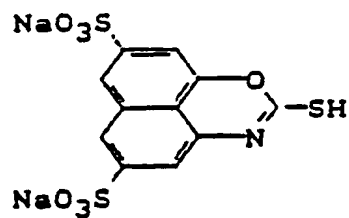
SH-10



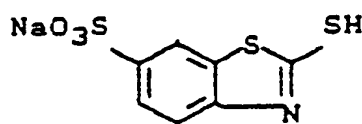
SH-11



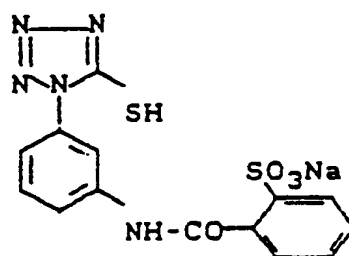
SH-12



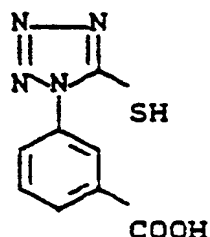
SH-13



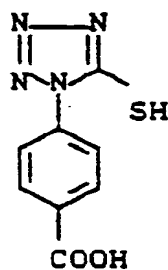
SH-14



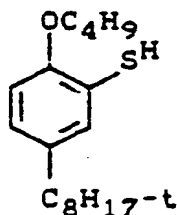
SH-15



SH-16



SH-17

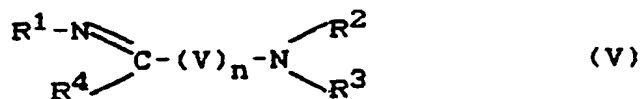


SH-18



Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein nicht-lichtempfindliches Blattmaterial benötigt, das auf einem transparenten oder opaken Schichtträger mindestens eine Bindemittelschicht mit einem darin dispergierten Salz einer schwachen anorganischen Säure und einer starken organischen Base enthält. Dieses nicht-lichtempfindliche Blattmaterial dient als Verarbeitungshilfsblatt und gegebenenfalls zusätzlich als Bildempfangsmaterial. Es wird mit dem bildmäßig belichteten lichtempfindlichen Blattmaterial beschichtungsseitig in Kontakt gebracht, nachdem mindestens eines dieser beiden blattförmigen Materialien mit einer wäßrigen Flüssigkeit in ausreichendem Maße befeuchtet worden ist. Das so gebildete Laminat wird auf 50 bis 100 °C erwärmt und anschließend nach einer Kontaktzeit, die für die Entwicklung und Farbstoffdiffusion ausreicht, z.B. nach 5 bis 200 s wieder getrennt.

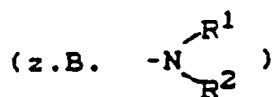
Starke organische Basen, die für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind und die in Form ihrer Salze mit schwachen organischen Säuren eingesetzt werden können, sind beispielsweise Amidine und Abkömmlinge des Guanidins und deren vinyloge Verbindungen. Viele dieser Verbindungen lassen sich durch die folgende Formel (V) beschreiben



worin bedeuten

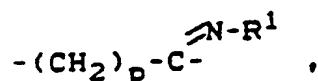
$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ H oder Alkyl;

R^4 H, Alkyl, Aryl, eine Aminogruppe



oder eine Guanidinogruppe

oder R^1 bedeutet zusammen mit R^2 eine Alkylengruppe mit 2, 3 oder 4 C-Atomen und/oder R^3 bedeutet zusammen mit R^4 eine Alkylengruppe mit 3, 4 oder 5 C-Atomen, eine Vinylengruppe, eine Divinylengruppe (z.B. $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$) oder eine Gruppe der Formel



worin R^1 die angegebene Bedeutung hat und p 2, 3 oder 4 bedeutet;

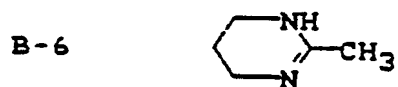
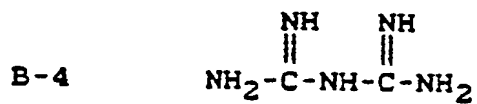
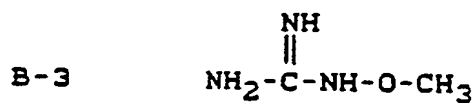
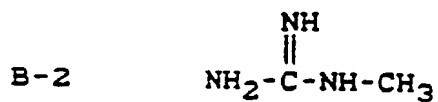
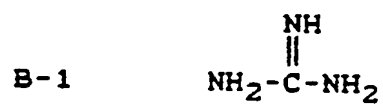
V eine Vinylengruppe, insbesondere $-\text{CH}=\text{CH}-$;

n 0 oder 1.

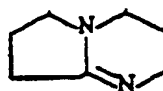
Eine durch R^4 dargestellte Arylgruppe ist insbesondere eine Phenylgruppe, die unsubstituiert oder substituiert sein kann, wobei als Substituenten vorzugsweise solche mit Elektronendonorcharakter (z.B. Methyl, Methoxy, Amino) in Frage kommen.

Die gegebenenfalls durch $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 dargestellten Alkylgruppen können gleich oder verschieden, geradkettig oder verzweigt sein und im allgemeinen bis zu 12 C-Atome enthalten; vorzugsweise enthalten sie 1 bis 3 C-Atome.

Spezifische Beispiele geeigneter Basen sind nachstehend angegeben. Die Erfindung ist jedoch darauf nicht beschränkt.

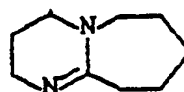


B-7



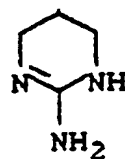
5

B-8



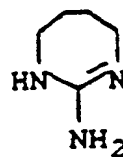
10

B-9



15

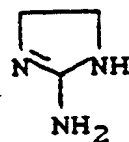
B-10



20

25

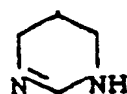
B-11



30

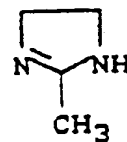
35

B-12



40

B-13



45

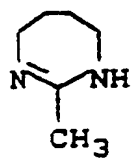
50

55

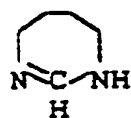
B-14



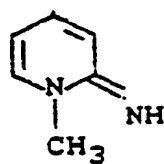
B-15



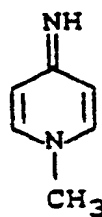
B-16



B-17



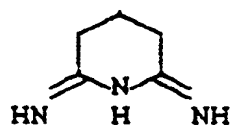
B-18



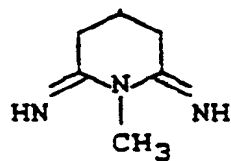
B-19



B-20



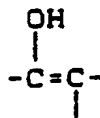
B-21



Die Basen werden als Salze einer schwachen Säure eingesetzt. Als anorganische Säure besonders geeignet ist die Kohlensäure.

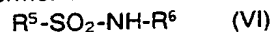
Schwach acide organische Verbindungen (nachfolgend als Säure bezeichnet) sind insbesondere Verbindungen, die eine oder mehrere der folgenden Gruppen aufweisen:

-COOH



-SO₂-NH-

Die schwach aciden Verbindungen können aber auch Verbindungen mit einer heterocyclischen -NH-Gruppe sein. Sie können in Form von niedermolekularen Verbindungen, vorzugsweise, mit einem Molekulargewicht kleiner als 400, oder auch als Polymer vorliegen. Bevorzugt entsprechen sie der folgenden Formel VI



worin

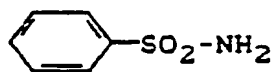
R⁵ für Alkyl, Aryl oder eine heterocyclische Gruppe, jeweils substituiert oder unsubstituiert und

R⁶ für einen Rest wie R⁵ oder Wasserstoff

steht.

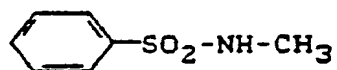
Beispiele von Säuren, die im erfindungsgemäßen Verfahren Verwendung finden, sind im folgenden aufgeführt:

A-1



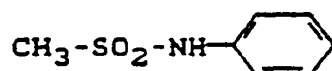
5

A-2



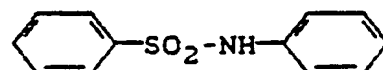
10

A-3



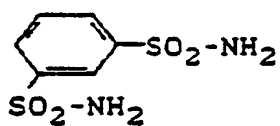
15

A-4



20

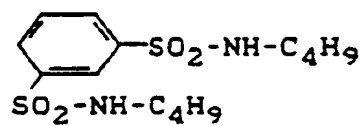
A-5



25

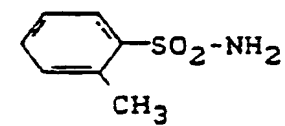
30

A-6



35

A-7



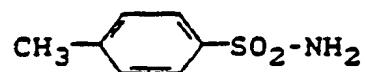
40

45

50

55

A-8



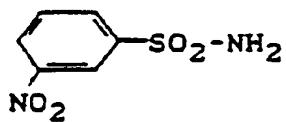
5

A-9



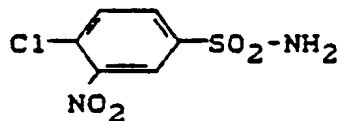
10

A-10



15

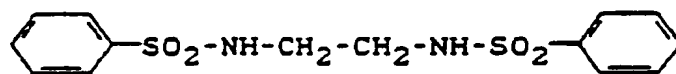
A-11



20

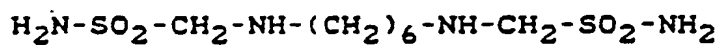
25

A-12



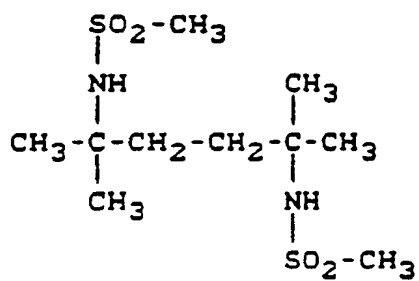
30

A-13



35

A-14



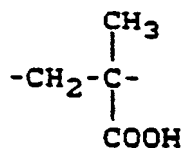
40

45

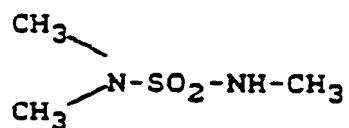
50

55

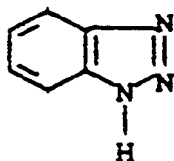
A-15



A-16



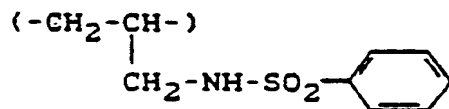
A-17



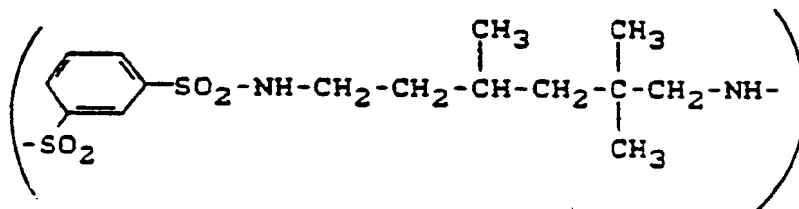
A-18



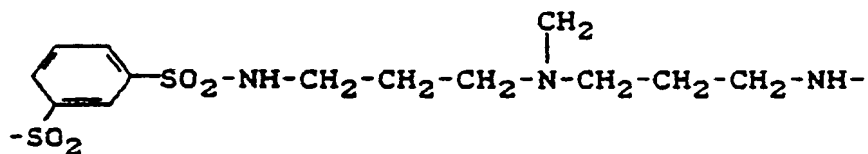
A-19



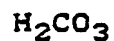
A-20



A-21



A-22



Für die Einarbeitung in den Schichtaufbau kommen die üblichen Dispersionsverfahren in Frage. In der

Regel erfolgt die Einbringung der Basensalze in die Gießansätze in wäßriger Lösung.

Eine Bildempfangsschicht dient zur Aufnahme und Festlegung der bei der Entwicklung bildmäßig freigesetzten Farbstoffe. Sie besteht im wesentlichen aus einem Bindemittel, das Beizmittel für die Festlegung der aus den nicht-diffundierenden Farbabspaltern freigesetzten diffusionsfähigen Farbstoffe enthält. Als Beizmittel für anionische Farbstoffe dienen vorzugsweise langkettige quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen, z.B. solche, wie sie beschrieben sind in US-A-3 271 147 und US-A-3 271 148.

Ferner können auch bestimmte Metallsalze und deren Hydroxide, die mit den sauren Farbstoffen schwerlösliche Verbindungen bilden, verwandt werden. Weiterhin sind hier auch polymere Beizmittel zu erwähnen, wie etwa solche, die in DE-A-23 15 304, DE-A-26 31 521 oder DE-A-29 41 818 beschrieben sind. Bevorzugte Beizen sind desweiteren Polyvinylimidazolbeizen, die partiell quaterniert sind, beispielsweise mit Benzyl-, Hydroxyethyl-, Alkyl-, Epoxipropyl-, Propyl-, Methyl- und Ethylhalogeniden, wobei der Quaternierungsgrad zwischen 1 bis 50 % liegen kann. Die Farbstoffbeizmittel sind in der Beizmittelschicht in einem der üblichen hydrophilen Bindemittel dispergiert, z.B. in Gelatine, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, ganz oder partiell hydrolysierten Celluloseestern. Selbstverständlich können auch manche Bindemittel als Beizmittel fungieren, z.B. Polymerisate von stickstoffhaltigen, gegebenenfalls quaternären Basen, wie etwa von N-Methyl-4-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 1-Vinylimidazol, wie beispielsweise beschrieben in US-A-2 484 430. Weitere brauchbare beizende Bindemittel sind beispielsweise Guanylhazonderivate von Alkylvinylketonpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in der US-A-2 882 156, oder Guanylhazonderivate von Acylstyrolpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in DE-A-20 09 498. Im allgemeinen wird man jedoch den zuletzt genannten beizenden Bindemitteln andere Bindemittel, z.B. Galatine, zusetzen.

Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete farbfotografische Aufzeichnungsmaterial enthält auf einem dimensionsstabilen Schichtträger mindestens eine Bindemittelschicht, die ein lichtempfindliches Silberhalogenid, gegebenenfalls in Kombination mit einem im wesentlichen nicht-lichtempfindlichen Silber-salz, und eine nicht-diffundierende farbgebende Verbindung, die durch Entwicklung einen diffusionsfähigen Farbstoff liefern kann, enthält.

Ein wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäß verwendeten farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials ist somit das Silberhalogenid, das aus Silberchlorid, Silberbromid, Silberiodid oder deren Gemischen bestehen und eine Teilchengröße zwischen 0,02 und 2,0 μm , vorzugsweise zwischen 0,1 und 1,0 μm aufweisen kann. Die Silberhalogenidkörner können einen regulären Kristallaufbau, beispielsweise in Würfel- oder Oktaederform aufweisen. Sie können aber auch einen irregulären Kristallaufbau haben oder in Plättchenform ausgebildet sein. Bei Mischkristallen können die Silberhalogenide gleichmäßig über den gesamten Kristallquerschnitt verteilt sein. Die Silberhalogenidzusammensetzung kann aber auch in verschiedenen Bereichen unterschiedlich sein. So können auch Silberhalogenidemulsionen mit geschichtetem Kornaufbau verwendet werden, bei denen mindestens zwei Schichten mit einer unterschiedlichen Silberhalogenidzusammensetzung vorliegen. In der Regel werden negativ arbeitende Silberhalogenidemulsionen verwendet; es können aber in weiteren Ausführungsformen auch direkt positiv arbeitende Silberhalogenidemulsionen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in DE-A-23 32 802, DE-A-23 08 239 und DE-A-22 11 728 beschrieben werden. Die lichtempfindliche Emulsion kann als unsensibilisiertes Silberhalogenid vorliegen oder aber auch durch geeignete Zusätze chemisch und/oder spektral sensibilisiert sein, wobei der spektrale Sensibilisator vor, während und nach der chemischen Reifung zugesetzt werden kann.

Die Menge des lichtempfindlichen Silberhalogenids kann in der jeweiligen Schicht zwischen 0,01 und 3,0 g pro m^2 betragen, wobei sich die tatsächliche Menge des eingesetzten Silberhalogenids jeweils nach den Erfordernissen der eingesetzten Reaktionspartner und den gewünschten Effekten richtet.

In durch Wärmebehandlung entwickelbaren fotografischen Aufzeichnungsmaterialien können bekanntlich vielfach zusätzlich zu dem lichtempfindlichen Silberhalogenid weitere im wesentlichen nicht lichtempfindliche oder jedenfalls sehr viel weniger lichtempfindliche Silbersalze verwendet werden. Von Vorteil sind Zusätze von organischen Silbersalzen, die etwa gleich bzw. schwerer löslich sind als das lichtempfindliche Silberhalogenid. Geeignet sind beispielsweise Silbersalze von organischen cyclischen Iminverbindungen. In bevorzugten Beispielen gehören hierzu Silbersalze von Benzotriazol und dessen Derivaten, wie zum Beispiel von alkyl-, hydroxy-, sulfo- oder halogen-substituierten Benzotriazolen. Die organische Silbersalzverbindung, die zugesetzt wird, kann in molarem Überschuß bzw. Unterschluß oder äquimolar zur Silberhalogenidverbindung zugesetzt werden. Sie ist dem jeweiligen Erfordernissen im Schichtaufbau anzupassen.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil des bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials ist eine nicht diffundierende farbgebende Verbindung. Diese kann als Folge einer bei der Entwicklung stattfindenden Redoxreaktion einen diffusionsfähigen Farbstoff freisetzen. Sie wird im folgenden als Farbabspalter bezeichnet.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten Farbabspaltern kann es sich um eine Vielfalt von Verbindungen

stypen handeln, die sich sämtlich durch ein in seiner Bindungsfestigkeit redoxabhängiges Bindeglied auszeichnen, welches einen Farbstoffrest mit einem Ballastrest enthaltenden Trägerrest verknüpft.

In diesem Zusammenhang ist auf eine zusammenfassende Darstellung des Sachgebiets in Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983), 191 - 209 zu verweisen, in der die wichtigsten der bekannten Systeme beschrieben sind.

Als besonders vorteilhaft erweisen sich hierbei redoxaktive Farbabspalter der Formel

BALLAST - REDOX - FARBSTOFF.

worin bedeuten

BALLAST einen Ballastrest

10 REDOX eine redoxaktive Gruppe, d.h. eine Gruppe die unter den Bedingungen der alkalischen Entwicklung oxidierbar oder reduzierbar ist und je nachdem, ob sie im oxidierten oder im reduzierten Zustand vorliegt, in unterschiedlichem Ausmaß einer Eliminierungsreaktion, einer nukleophilen Verdrängungsreaktion, einer Hydrolyse oder einer sonstigen Spaltungsreaktion unterliegt mit der Folge, daß der Rest FARBSTOFF abgespalten wird, und

15 FARBSTOFF den Rest eines diffusionsfähigen Farbstoffes, z.B. eines Gelb-, Purpur- oder Blaugrünfarbstoffes, oder den Rest eines Farbstoffvorläufers.

Als Ballastreste sind solche Reste anzusehen, die es ermöglichen, die erfindungsgemäßen Farbabspalter in den üblicherweise bei fotografischen Materialien verwendeten hydrophilen Kolloiden diffusionsfest einzulagern. Hierzu sind vorzugsweise organische Reste geeignet, die im allgemeinen geradkettige oder 20 verzweigte aliphatische Gruppen mit im allgemeinen 8 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls auch carbocyclische oder heterocyclische gegebenenfalls aromatische Gruppen enthalten. Mit dem übrigen Molekülteil sind diese Reste entweder direkt oder indirekt, z.B. über eine der folgenden Gruppen verbunden: -NHCO-, -NHSO₂-, -NR-, wobei R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet, -O- oder -S-. Zusätzlich kann der Ballastrest auch wasserlöslichmachende Gruppen enthalten, wie z.B. Sulfogruppen oder Carboxylgruppen, 25 die auch in anionischer Form vorliegen können. Da die Diffusionseigenschaften von der Molekülgröße der verwendeten Gesamtverbindung abhängen, genügt es in bestimmten Fällen, z.B. wenn das verwendete Gesamtmolekül groß genug ist, als Ballastreste auch kürzerkettige Reste zu verwenden.

Redoxaktive Trägerreste der Struktur BALLAST-REDOX- und entsprechende Farbabspalter sind in den verschiedensten Ausführungsformen bekannt. Auf eine detaillierte Darstellung kann an dieser Stelle verzichtet werden im Hinblick auf den genannten Übersichtartikel im Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983) 191- 30 209.

Lediglich zur Erläuterung sind im folgenden einige Beispiele für redoxaktive Trägerreste aufgeführt, von denen ein Farbstoffrest nach Maßgabe einer bildmäßig stattgefundenen Oxidation oder Reduktion abgespalten wird:

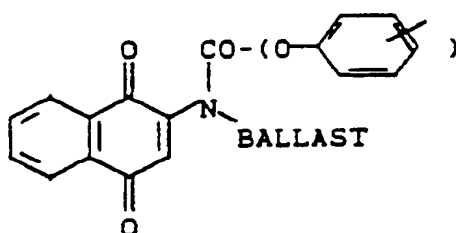
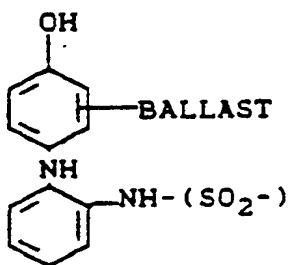
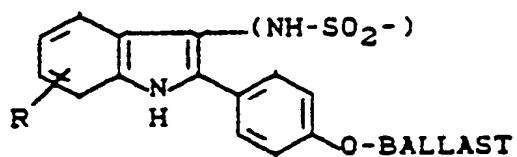
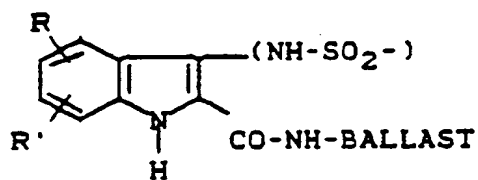
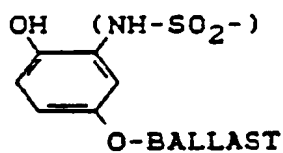
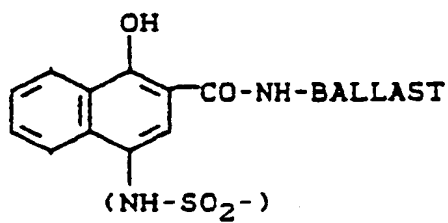
35

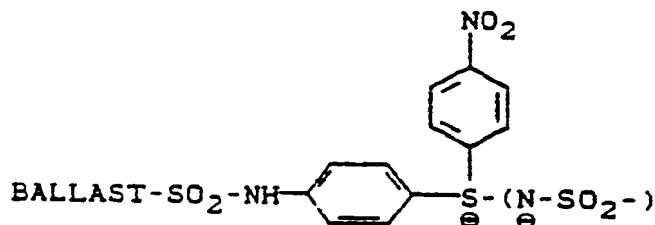
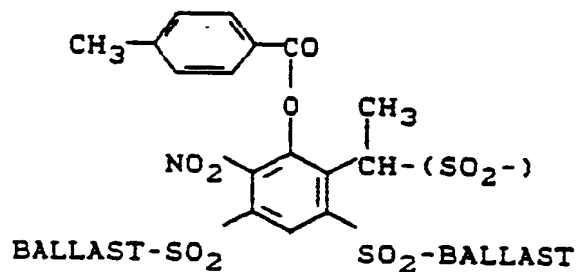
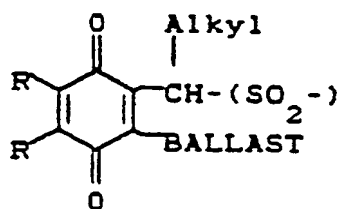
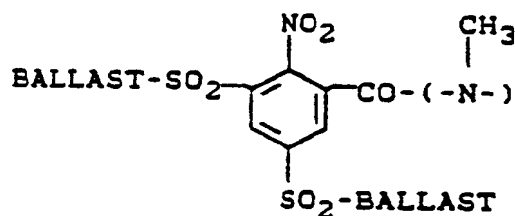
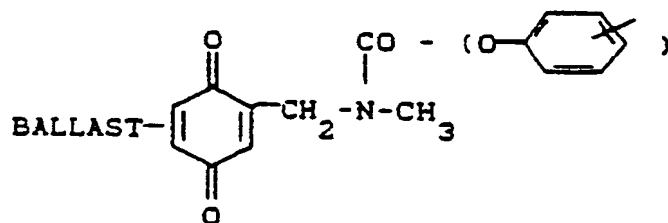
40

45

50

55





Die in Klammern eingeschlossenen Gruppen sind funktionelle Gruppen des Farbstoffrestes und werden zusammen mit diesem vom zurückbleibenden Teil des Trägerrestes abgetrennt. Bei der funktionellen Gruppe kann es sich um einen Substituenten handeln, der einen unmittelbaren Einfluß auf die Absorptions- und gegebenenfalls Komplexbildungseigenschaften des freigesetzten Farbstoffes ausüben kann. Die funktionelle Gruppe kann andererseits aber auch von dem Chromophor des Farbstoffes durch ein Zwischenglied

oder Verknüpfungsglied getrennt sein. Die funktionelle Gruppe kann schließlich auch gegebenenfalls zusammen mit dem Zwischenglied von Bedeutung sein für das Diffusions- und Beizverhalten des freigesetzten Farbstoffes. Geeignete Zwischenglieder sind beispielsweise Alkyl- oder Arylgruppen.

Als Farbstoffreste sind grundsätzlich die Reste von Farbstoffen aller Farbstoffklassen geeignet, soweit sie genügend diffusionsfähig sind, um aus der lichtempfindlichen Schicht des lichtempfindlichen Materials in eine Bildempfangsschicht diffundieren zu können. Zu diesem Zweck können die Farbstoffreste mit einer oder mehreren alkalilöslichmachenden Gruppen versehen sein. Als alkalilöslichmachende Gruppen sind unter anderem geeignet Carboxylgruppen, Sulfogruppen, Sulfonamidgruppen sowie aromatische Hydroxylgruppen. Solche alkalilöslichmachende Gruppen können in den erfindungsgemäß verwendeten Farbabspalter bereits vorgebildet sein oder erst aus der Abspaltung des Farbstoffrestes von dem mit Ballastgruppen behafteten Trägerrest resultieren. An Farbstoffen, die für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet sind, sind zu erwähnen: Azofarbstoffe, Azomethinfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, indigoide Farbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe, einschließlich solcher Farbstoffe, die mit Metallionen komplexiert oder komplexierbar sind.

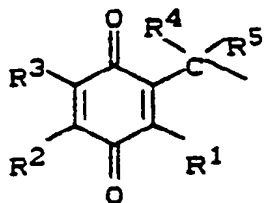
Unter den Resten von Farbstoffvorläufern sind die Reste solcher Verbindungen zu verstehen, die im Laufe der fotografischen Verarbeitung, insbesondere unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung, sei es durch Oxidation, sei es durch Kupplung, durch Komplexbildung oder durch Freilegung einer auxochromen Gruppen in einem chromophoren System, beispielsweise durch Verseifung, in Farbstoffe übergeführt werden. Farbstoffvorläufer in diesem Sinn können sein Leukofarbstoffe, Kuppler oder auch Farbstoffe, die im Laufe der Verarbeitung in andere Farbstoffe umgewandelt werden. Sofern nicht eine Unterscheidung zwischen Farbstoffresten und den Resten von Farbstoffvorläufern von wesentlicher Bedeutung ist, sollten letztere im folgenden auch unter der Bezeichnung Farbstoffreste verstanden werden.

Geeignete Farbabspalter sind beispielsweise beschrieben in: US-A-3 227 550, US-A-3 443 939, US-A-3 443 940, DE-A-1 930 215, DE-A-2 242 762, DE-A-2 402 900, DE-A-2 406 664, DE-A-2 505 248, DE-A-2 543 902, DE-A-2 613 005, DE-A-2 645 656, DE-A-2 809 716, DE-A-2 823 159, BE-A-861 241, EP-A-0 004 399, EP-A-0 004 400, DE-A-3 008 588, DE-A-3 014 669, EP-A-0 038 092.

Die Farbabspalter können in manchen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Wärmeentwicklungsverfahrens als oxidierbare oder kupplungsfähige Farbabspalter, in anderen als reduzierbare Farbabspalter vorliegen. Je nach dem, ob der Farbstoff aus der oxidierten oder aus der reduzierten Form der Farbabspalter freigesetzt wird, erhält man bei Verwendung üblicher negativ arbeitender Silberhalogenidemulsionen von der Vorlage eine negative oder positive Ablichtung. Man kann daher nach Wunsch durch Auswahl geeigneter Farbabspaltersysteme positive oder negative Bilder herstellen.

Besonders geeignete oxidierbare Farbabspalter sind beispielsweise in DE-A-2 645 656 beschrieben. Wenn der Farbspalter oxidierbar ist, dann stellt er selbst ein Reduktionsmittel dar, das unmittelbar oder mittelbar unter Mitwirkung von Elektronenübertragungsmitteln (elektron transfer agent, ETA) durch das bildmäßig belichtete Silberhalogenid oxidiert wird. Hierbei entsteht eine bildmäßige Differenzierung hinsichtlich der Fähigkeit, den diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen. Wenn andererseits der Farbabspalter reduzierbar ist, dann verwendet man ihn zweckmäßig in Kombination mit einem in begrenzter Menge vorliegenden Reduktionsmittel, einer sogenannten Elektronendonoverbindung oder einer Elektronendonovorläuferverbindung, die in diesem Fall neben dem Farbabspalter und dem lichtempfindlichen Silberhalogenid in der gleichen Bindemittelschicht enthalten ist. Auch im Fall der Verwendung von reduzierbaren Farbabspaltern in Kombination mit Elektronendonoverbindungen kann sich die Mitwirkung von Elektronenübertragungsmitteln als günstig erweisen.

Für die Erzeugung positiver Farbbilder von positiven Vorlagen (Original) bei Verwendung negativ arbeitender Silberhalogenidemulsionen eignet sich beispielsweise ein erfindungsgemäßes Aufzeichnungsmaterial, das reduzierbare Farbabspalter mit einem Trägerrest der folgenden Formel enthält:



"Carquin"

worin bedeuten

R¹ Alkyl oder Aryl;

R² Alkyl, Aryl oder eine Gruppierung, die zusammen mit R³ einen ankondensierten Ring vervollständigt:

R³ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hydroxyl, Halogen wie Chlor oder Brom, Amino, Alkylamino, Dialkylamino einschließlich cyclischer Aminogruppen (wie Piperidino, Morpholino), Acylamino, Alkylthio, Alkoxy, Aroxy.

5 Sulfo, oder eine Gruppierung, die zusammen mit R² einen ankondensierten Ring vervollständigt:

R⁴ Alkyl;

R⁵ Alkyl oder vorzugsweise Wasserstoff,

und wobei mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ einen Ballastrest enthält.

Die in Kombination mit einem reduzierbaren Farbabspalter verwendete Elektronendonoreverbindung
10 dient gleichermaßen als Reduktionsmittel für das Silberhalogenid, und den Farbabspalter. Dadurch, daß das Silberhalogenid und der Farbabspalter bei der Oxidation der Elektronendonoreverbindung gewissermaßen miteinander in Konkurrenz treten, erstere dem letzteren aber hierbei überlegen ist, wird das vorhandene Silberhalogenid nach Maßgabe einer vorausgegangenen bildmäßigen Belichtung bestimmend für die Bildbereiche, innerhalb derer der Farbabspalter durch die Elektronendonoreverbindung in seine reduzierte
15 Form überführt wird.

Die in begrenzter Menge vorliegende Elektronendonoreverbindung wird unter den Bedingungen der Entwicklung, z.B. beim Erwärmen des bildmäßig belichteten farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials, nach Maßgabe des Ausmaßes der Belichtung oxidiert und steht folglich nicht mehr für eine Reaktion mit dem Farbabspalter zur Verfügung. Hierbei entsteht gleichsam eine bildmäßige Verteilung an nicht ver-
20 brauchter Elektronendonoreverbindung.

Als Elektronendonoreverbindung sind beispielsweise nicht oder nur wenig diffundierende Derivate des Hydrochinons, des Benzisoxazolons, des p-Aminophenols oder der Ascorbinsäure (z.B. Ascorbylpalmitat) beschrieben worden (DE-A-2 809 716).

Weitere Beispiele für Elektronendonoreverbindungen sind aus DE-A-2 947 425, DE-A-3 006 268, DE-A-3
25 130 842, DE-A-3 144 037, DE-A-3 217 877 und EP-A-0 124 915 und Research Disclosure 24 305 (Juli 1984) bekannt. Es hat sich gezeigt, daß die genannten Elektronendonoreverbindungen auch unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung den an sie gerichteten Anforderungen genügen und daher auch als Elektronendonoreverbindungen im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet sind. Besonders geeignet sind solche Elektronendonoreverbindungen, die erst unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung in der
30 Schicht aus entsprechenden Elektronendonorevorläuferverbindungen gebildet werden, d.h. Elektronendonoreverbindungen, die in dem Aufzeichnungsmaterial vor der Entwicklung nur in einer verkappten Form vorliegen, in der sie praktisch unwirksam sind. Unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung werden dann die zunächst unwirksamen Elektronendonoreverbindungen in ihre wirksame Form überführt, indem beispielsweise bestimmte Schutzgruppen hydrolytisch abgespalten werden. Im vorliegenden Fall werden auch die
35 erwähnten Elektronendonorevorläuferverbindungen als Elektronendonoreverbindung verstanden.

In einer weiteren Ausführungsform können auch kupplungsfähige Farbabspalter eingesetzt werden, die als Folge einer Kupplungsreaktion einen diffusionsfähigen Farbstoff freisetzen können. Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten. Im ersten Fall wird der Farbstoff erst durch chromogene Kupplung gebildet, wobei eine diffusionshemmende Ballastgruppe aus der Kupplungsposition abgespalten wird. Im anderen Fall liegen
40 nicht diffundierende Kuppler vor, die in der Kupplungsstelle einen bereits vorgebildeten Farbstoffrest als Fluchtgruppe enthalten, der durch Kupplung abgespalten und damit diffusionsfähig wird. Derartige Systeme sind beispielsweise in US-A-3 227 550 beschrieben. Bei den Farbabspaltern kann es sich desweiteren auch um polymere Kuppler, vom Farbstoff freisetzenden Typ, handeln, wie sie beispielsweise in DE-A-34 22 455 beschrieben sind.

Die genannten wesentlichen Bestandteile des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials, nämlich die Silberhalogenidemulsion und der Farbabspalter, gegebenenfalls in Kombination mit einer Elektronendonoreverbindung, liegen nebeneinander in einem Bindemittel dispergiert vor. Hierbei kann es sich gleichermaßen um hydrophobe wie hydrophile Bindemittel handeln, letztere sind jedoch bevorzugt. Als Bindemittel für die lichtempfindliche Schicht wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise
50 durch andere natürliche oder synthetische Bindemittel ersetzt werden. An natürlichen Bindemitteln sind z.B. Alginsäure und deren Derivate wie Salze, Ester oder Amide, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Alkylcellulose wie Hydroxyethylcellulose, Stärke und deren Derivate sowie Cargenate geeignet. An synthetischen Bindemitteln seien erwähnt Polyvinylalkohol, teilweise verseiftes Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon.

Beispiele für hydrophobe Bindemittel sind Polymere aus polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren wie Alkylacrylaten, Alkylmethacrylaten, Styrol, Vinylchlorid, Vinylacetat, Acrylnitril und Acrylamiden. Desweiteren können Polyester, Polyurethanverbindungen sowie Wachse eingesetzt werden. Derartige Polymere können beispielsweise in Latexform verwendet werden.

Die lichtempfindliche Bindemittelschicht enthält für die Erzeugung monochromer Farbbilder zugeordnet zu dem lichtempfindlichen Silberhalogenid einen oder auch mehrere Farbabspalter, aus denen Farbstoffe einer bestimmten Farbe freigesetzt werden. Die insgesamt resultierende Farbe kann sich durch Mischung mehrerer Farbstoffe ergeben. Auf diese Weise ist es auch möglich, durch genau abgestimmte Abmischung mehrerer Farbabspalter unterschiedlicher Farbe schwarzweiße Bilder zu erzeugen. Zur Herstellung mehrfarbiger Farbbilder enthält das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung mehrere, d.h. in der Regel drei, Zuordnungen von Farbabspalter und jeweils unterschiedlich spektral sensibilisiertem Silberhalogenid, wobei bevorzugt jeweils der Absorptionsbereich des aus dem Farbabspalter freigesetzten Farbstoffes mit dem Bereich der spektralen Empfindlichkeit des zugeordneten Silberhalogenids im wesentlichen übereinstimmt. Die verschiedenen Zuordnungen aus Farbabspalter und zugeordnetem Silberhalogenid können in verschiedenen Bindemittelschichten des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials untergebracht sein, wobei sich bevorzugt zwischen diesen verschiedenen Bindemittelschichten Trennschichten aus einem wasserdurchlässigen Bindemittel, z.B. Gelatine, befinden, die beispielsweise einen Scavenger für Entwicklungs-oxidationsprodukte enthalten, die im wesentlichen die Funktion haben, die verschiedenen Zuordnungen voneinander zu trennen und auf diese Weise einer Farbverfälschung entgegenzuwirken. In einem solchen Fall enthält das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung beispielsweise eine lichtempfindliche Bindemittelschicht, in der das darin enthaltene Silberhalogenid durch spektrale Sensibilisierung überwiegend rotempfindlich ist und in der ein Blaugrünfarbabspalter enthalten ist, eine weitere lichtempfindliche Bindemittelschicht, in der das darin enthaltene Silberhalogenid durch spektrale Sensibilisierung überwiegend grünempfindlich ist und in der ein Purpurfarbstoffabspalter enthalten ist, und eine dritte lichtempfindliche Bindemittelschicht, in der das darin enthaltene Silberhalogenid aufgrund der Eigenempfindlichkeit oder durch spektrale Sensibilisierung überwiegend blauempfindlich ist und in der ein Gelbfarbstoffabspalter enthalten ist.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird jede der genannten Zuordnungen aus lichtempfindlichem Silberhalogenid und Farbabspalter in Form eines sogenannten komplexen Coazervates eingesetzt.

Unter einem komplexen Coazervat wird eine Dispersionsform verstanden, bei der eine Mischung der wesentlichen Bestandteile in eine gemeinsame Umhüllung aus einem gehärteten Bindemittel eingeschlossen ist. Solche Dispersionen werden auch als Paketemulsion bezeichnet. Sie werden durch komplexe Coazervation erhalten.

Methoden zur Herstellung einer Paketemulsion, in der eine farbbildende Substanz durch komplexe Coazervation eingearbeitet ist, sind beispielsweise beschrieben in US-A-3 276 869 und US-A-3 396 026. Die Verwendung von Paketemulsionen in wärmeentwickelbaren Aufzeichnungsmaterialien ist beispielsweise in DE-A-3 510 685 beschrieben.

Die Verwendung von Paketemulsionen ermöglicht erfindungsgemäß die Zusammenfassung mehrerer Emulsionsanteile schließlich der betreffenden Farbabspalter in einer einzigen Bindemittelschicht, ohne daß die spektrale Zuordnung verloren geht und hierdurch eine Farbverfälschung auftritt. Dies ist deswegen möglich, weil das Ausmaß der Belichtung eines bestimmten Silberhalogenidteilchens nahezu ausschließlich bestimmend wird für das Ausmaß der Farbstofffreisetzung aus demjenigen Farbabspalter, der sich in dem gleichen Coazervatteilchen (Paket) befindet wie das Silberhalogenid. Die Verwendung von Paketemulsionen ermöglicht somit die Unterbringung je einer blauempfindlichen, einer grünempfindlichen und einer rotempfindlichen Silberhalogenidemulsion und jeweils spektral zugeordneten Farbabspaltern in der gleichen Bindemittelschicht, ohne daß eine schwerwiegende Farbverfälschung befürchtet werden muß.

Über die bereits genannten Bestandteile hinaus kann das erfindungsgemäß verwendete farbfotografische Aufzeichnungsmaterial weitere Bestandteile und Hilfsstoffe enthalten. Diese weiteren Bestandteile bzw. Hilfsstoffe können in einer lichtempfindlichen Schicht oder in einer nicht empfindlichen Schicht enthalten sein.

Solche Hilfsstoffe sind beispielsweise Hilfsentwickler. Diese Hilfsentwickler haben im allgemeinen entwickelnde Eigenschaften für belichtetes Silberhalogenid: im vorliegenden Fall wirken sie sich in erster Linie förderlich auf die zwischen dem belichteten Silberhalogenid und dem Reduktionsmittel ablaufenden Reaktionen aus, wobei das Reduktionsmittel im Falle der Verwendung oxidierbarer Farbabspalter mit letzteren identisch sein kann, bzw. im Fall der Verwendung reduzierbarer Farbabspalter seinerseits mit dem Farbabspalter reagiert. Da diese Reaktion hauptsächlich in einem Übertrag von Elektronen bestehen, werden die Hilfsentwickler auch als Elektronenübertragungsmittel (electron transfer agent; ETA) bezeichnet.

Beispiele für geeignete Hilfsentwickler sind etwa Hydrochinon, Brenzkatechin, Pyrogallol, Hydroxylamin, Ascorbinsäure, 1-Phenyl-3-pyrazolidon und deren Derivate, z.B. 4-Methyl-1-phenyl-3-pyrazolidon, 4,4-Dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolidon, 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1-phenyl-3-pyrazolidon, 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1-tolyl-3-pyrazolidon und 4,4-Dihydroxymethyl-1-phenyl-3-pyrazolidon. In bestimmten Fällen ist es

vorteilhaft, diese in maskierter Form mit einer alkalisch abspaltbaren Schutzgruppe einzusetzen. Da die Hilfsentwickler gleichsam eine katalytische Funktion ausüben, ist es nicht erforderlich, daß sie in stöchiometrischen Mengen anwesend sind. Im allgemeinen reicht es aus, wenn sie in Mengen bis zu 1,2 Mol pro Mol Farbabspalter in der Schicht vorhanden sind. Die Einarbeitung in die Schicht kann beispielsweise aus Lösungen in wasserlöslichen Lösungsmitteln oder in Form von wäßrigen Dispersionen, die unter Verwendung von Ölbildnern gewonnen wurden, erfolgen.

Bei kuppelnden Farbsystemen werden Farbentwickler benötigt. Verwiesen sei hier auf die üblichen p-Phenylendiaminentwickler, desweiteren auf Aminophenole. Aus Stabilitätsgründen ist es vorteilhaft, die Entwicklerzusätze in maskierter Form einzusetzen, wobei die Schutzgruppe dann unter den Prozeßbedingungen abgespalten wird.

Das lichtempfindliche Element kann in manchen Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch eine Bildempfangsschicht enthalten, insbesondere dann, wenn nicht bereits das nicht-lichtempfindliche die Basenvorläuferverbindung enthaltende blattförmige Material eine solche Bildempfangsschicht enthält. Die in solchen Bildempfangsschichten verwendeten Beizmittel wurden bereits erwähnt. Die Bildempfangsschicht kann in diesem Fall oberhalb der lichtempfindlichen Schichten angeordnet sein oder auch unterhalb zwischen den lichtempfindlichen Schichten und den Schichtträger. In beiden Fällen ist der Schichtträger transparent und es befindet sich weiterhin zwischen der Bildempfangsschicht und den lichtempfindlichen Schichten eine alkalidurchlässige pigmenthaltige lichtreflektierende Bindemittelschicht, die der optischen Trennung zwischen Negativ und Positiv und als ästhetisch ansprechender Bildhintergrund für das übertragene positive Farbbild dient.

Bei integralen Schichteinheiten aus lichtempfindlichem Element und Bilderempfangselement können auch Strippingschichten mit einbezogen werden, die eine Trennung der beiden Schichtelemente ermöglichen.

Die Schichtträger für das lichtempfindliche Element und gegebenenfalls für das Bildempfangselement müssen bei der Prozeßtemperatur formstabil bleiben. Infrage kommen übliche Filmunterlagen bzw. Papierunterlagen. Bevorzugt werden Polyestermaterialien verwendet.

Als Härtungsmittel sowohl für das lichtempfindliche Element als auch für das Bildempfangselement können die für fotografische Materialien üblichen konventionellen Härtungsmittel sowie Schnell- und Soforthärter eingesetzt werden. Geeignete Härtungsmittel sind beispielsweise in DE-A-24 39 551 beschrieben.

Das lichtempfindliche Element (= erstes blattförmiges Material) wird bildmäßig belichtet, gegebenenfalls durch den Schichtträger, wenn dieser transparent ist. Zur Verarbeitung wird entweder das lichtempfindliche Element oder das nicht-lichtempfindliche Blatt (= zweites blattförmiges Material) oder beide mit einer ausreichenden Menge Wasser oder einer überwiegend aus Wasser bestehenden Flüssigkeit befeuchtet, worauf die beiden Materialien beschichtungsseitig zusammengelegt und erwärmt werden. Die wäßrige Flüssigkeit kann gegebenenfalls Netzmittel und/oder Kalkschutzmittel enthalten. Nach erfolgter Entwicklung und Übertragung des Farbbildes in die Bildempfangsschicht werden die beiden blattförmigen Materialien voneinander getrennt; das übertragene Farbbild ist dann je nach Ausgestaltung als Aufsichtsbild oder Diapositiv sichtbar.

Beispiel 1

Ein lichtempfindliches Element eines wärmeentwickelbaren Aufzeichnungsmaterials wurde durch Auftragen der nachstehend beschriebenen Schichten auf einen transparenten Schichtträger aus Polyethylenterephthalat hergestellt. Die Mengenangaben beziehen sich dabei jeweils auf 1 m².

Schicht 1

Eine Schicht mit einer grünsensibilisierten, Gold/Schwefel-gereiften Silberhalogenidemulsion aus 0,6 g AgNO₃ (4 mol-% AgCl, 89 mol-% AgBr, 7 mol-% AgI, mittlerer Korndurchmesser 0,3 µm), mit 0,4 g Farbabspalter M-1, emulgiert in 0,20 g Diethylauramid, mit 0,07 g der Verbindung SC und mit 1,2 g Gelatine.

Schicht 2

Eine Schicht mit 0,035 g 4,4-Dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolidon, 0,3 g der Verbindung SC und 1,4 g Gelatine.

5

Schicht 3

Eine Schutzschicht mit 0,5 g Gelatine. Mit dieser Schutzschicht wurde gleichzeitig das Härtungsmittel aufgetragen.

Die Ausprüfung der erfindungsgemäßen Substanzen bzw. Vergleichssubstanzen erfolgte nun in der Weise, daß in Schicht 1 die SH-Verbindungen und in Schicht 2 die NH- und STP-Verbindungen allein bzw. in Kombination gemäß dem in Tabelle 1 aufgeführten Schema eingesetzt wurden. Es wurden die Proben 1-29 erhalten, wobei die Proben 1-19,26 als Vergleich dienten und die Proben 20-25,27-29 die erfindungsgemäßen Substanzkombinationen enthielten.

Ein Bildempfangselement für das wärmeentwickelbare Aufzeichnungsmaterial wurde dadurch hergestellt, daß auf einen Schichtträger aus mit Polyethylen beschichtetem Papier folgende Schichten nacheinander aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich auch hier jeweils auf 1 m².

20

Schicht 1

Eine Schicht mit 2 g Guanidiniumkarbonat, 0,007 g der Verbindung WA und 3 g Gelatine.

25

Schicht 2

Eine Beizschicht mit 2 g Polyurethanbeize aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und N-Ethyldiethanolamin, quaterniert mit Epichlorhydrin gemäß DE-A-2 631 521, Beispiel 1, mit 0,035 g der Verbindung WA und mit 2 g Gelatine.

30

Schicht 3

Eine Zwischenschicht mit 1 g Gelatine.

35

Schicht 4

Eine Härtungsschicht mit 0,25 g Formalin und 0,85 g Gelatine.

40

Die Verarbeitung erfolgte nun in der Weise, daß das durch einen Stufenkeil belichtete Aufzeichnungsmaterial 4 s in Wasser getaucht und anschließend in schichtseitigem Kontakt mit dem Bildempfangselement 20 s auf 90 °C erwärmt wurde. Danach wurden beide Elemente wieder voneinander getrennt. Auf dem Bildempfangselement wurde eine purpurfarbene Negativabbildung der Belichtungsvorlage erhalten.

45

Getestet wurde die Lagerstabilität der Proben. Hierzu wurden die Proben frisch (= Test 1), nach Heizschrank (= Test 2) und nach Tropenschranklagerung (= Test 3) entwickelt. Die Heizschrankbedingungen waren 3 Tage Lagerung bei 60 °C, die Tropenschrankbedingungen waren 3 Tage Lagerung bei 35 °C und 90 % rel. Feuchte.

Die Entwicklungsergebnisse der Proben 1-29 sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Gemessen wurden die Minimal- und Maximaldichten (hinter Grünfilter) und die relative Empfindlichkeit jeweils nach den Tests 1, 2 bzw. 3. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, zeigen die Vergleichsgüsse, die nicht die erfindungsgemäßen Substanzkombinationen enthalten, bereits frisch zum Teil hohes Schleierniveau sowie vor allem starke Empfindlichkeitsverluste nach den Lagertests. Demgegenüber erbrachten die eingesetzten Substanzkombinationen bei guter D_{min}/D_{max}-Relation vor allem eine wesentlich verbesserte Lagerstabilität bezüglich der Empfindlichkeitskonstanz.

55

Tabelle 1

Probe	SH- Verbindung	mg/m ²	NH- Verbindung	mg/m ²	STP- Verbindung	mg/m ²	Test	E log I ¹ t	D _{min} /D _{max}	Erläute- rungen
1	-	-	-	-	-	-	1	-	2,29/2,29	Vergleich
2	V-SH	2,8	-	-	-	-	1	-	2,05/2,26	"
3	SH-14	6,2	-	-	-	-	1	-	2,25/2,25	"
4	SH-1	3,6	-	-	-	-	1	-	2,20/2,25	"
5	SH-15	3,5	-	-	-	-	1	-	2,24/2,24	"
6	SH-6	3,2	-	-	-	-	1	-	1,60/2,18	"
7	SH-17	4,5	-	-	-	-	1	-	2,18/2,18	"
8	SH-18	4,5	-	-	-	-	1	-	2,18/2,19	"
9	SH-9	5	-	-	-	-	1	-	2,16/2,16	"
10	SH-9	25	-	-	-	-	1	-	2,14/2,14	"
11	SH-9	50	-	-	-	-	1	-	2,20/2,20	"
12	-	-	NH-2	58	-	-	1	-	1,70/2,32	"
13	-	-	NH-2	100	-	-	1	-	0,59/2,24	"

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Probe	SH- Verbindung	mg/m ²	NH- Verbindung	mg/m ²	STP- Verbindung	mg/m ²	Test	E log I · t	D _{min} /D _{max}	Erläute- rungen
14	-	-	NH-2	150	-	-	1 2 3	2,24 2,00 1,66	0,18/2,31 0,18/1,78 0,17/1,54	Vergleich " "
15	-	-	NH-2	200	-	-	1 2 3	2,27 1,84 1,28	0,18/2,31 0,15/1,68 0,13/2,01	" " "
16	-	-	-	-	STP-1	100	1	2,35	0,46/2,22	"
17	-	-	-	-	STP-1	150	1	2,28	0,34/2,21	"
18	-	-	-	-	STP-1	200	1	2,19	0,26/2,23	"
19	-	-	NH-2	58	STP-1	100	1 2 3	2,19 1,66 1,67	0,09/2,25 0,14/1,74 0,09/2,22	Erfindung " "
20	SH-9	58	NH-2	58	ST-P-1	100	1 2 3	2,06 1,79 1,95	0,09/2,19 0,13/1,84 0,09/2,25	Erfindung " "
21	SH-14	6,2	NH-2	58	ST-P-1	100	1 2 3	2,06 2,03 2,22	0,13/2,19 0,14/1,78 0,13/2,22	Erfindung

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Probe	SH- Verbindung	mg/m ²	NH- Verbindung	mg/m ²	STP- Verbindung	mg/m ²	Test	E log I ¹ t	D _{min} /D _{max}	Erläute- rungen
22	SH-1	3,6	NH-2	58	STP-1	100	1 2 3	2,00 1,75 1,89	0,11/2,24 0,14/1,64 0,12/2,21	Erfindung
23	SH-15	3,5	NH-2	58	STP-1	100	1 2 3	1,99 1,86 1,96	0,14/2,18 0,14/1,72 0,16/2,23	Erfindung
24	SH-6	3,2	NH-2	58	STP-1	100	1 2 3	2,19 2,09 1,92	0,14/2,26 0,14/2,02 0,17/2,16	Erfindung " "
25	SH-17	2,3	NH-2	58	STP-1	100	1 2 3	2,29 1,99 2,00	0,11/2,32 0,13/2,03 0,19/2,19	Erfindung
26	V-SH	2,8	NH-2	58	STP-1	100	1 2 3	2,06 1,48 -	0,08/2,29 0,12/1,71 0,07/0,13	Vergleich
27	SH-9	5	NH-2	58	STP-2	148	1 2 3	2,15 1,92 1,84	0,10/2,29 0,13/2,05 0,08/2,17	Erfindung

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Probe	SH- Verbindung	mg/m ²	NH- Verbindung	mg/m ²	STP- Verbindung	mg/m ²	Test	E log l · t	D _{min} /D _{max}	Erläute- rungen
28	SH-9	58	NH-3	37	STP-1	100	1 2 3	2,21 1,76 1,86	0,13/2,21 0,13/1,89 0,09/2,16	Erfindung
29	SH-9	58	NH-1	67	STP-1	100	1 2 3	2,24 1,83 2,11	0,20/2,18 0,14/1,84 0,11/2,14	Erfindung

Beispiel 2

5

Schicht 1

10 Eine Schicht mit 0,035 g 4,4 Dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolidon, 0,3 g der Verbindung SC, 0,1 g der erfindungsgemäßen Verbindung ST-P-1 und 1,4 g Gelatine.

Schicht 2

15

Eine Schicht mit einer blau sensibilisierten, gereiften Silberhalogenidemulsion aus 0,5 g AgNO₃ (20 mol-% AgCl, 80 mol-% AgBr, mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm), 0,35 g der Farbabspalterverbindung Y-1, 0,06 g der Verbindung SC, des weiteren die erfindungsgemäßen Verbindungen in folgender Zusammensetzung: 0,001 g der Verbindung SH-14, 0,05 g der Verbindung NH-2 und 0,1 g der Verbindung STP-1 sowie

20 1,6 g Gelatine.

Schicht 3

25 Eine Schutzschicht mit 0,5 g Gelatine. Mit dieser Schicht wurde gleichzeitig auch das Härtungsmittel aufgetragen.

Das so gefertigte Material wurde mit Probe 30 bezeichnet. Die Verarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei die Kontaktzeit in diesem Falle 30 s betrug. Die Entwicklungsergebnisse vor (= Test 1) nach Heizschrank- (= Test 2) und Tropenschranklagerung (= Test 3) sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

30 Wie sich zeigt, wird durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Substanzkombination ein hohes Maß an Lagerstabilität erzielt. Dieses Beispiel macht deutlich, daß die erfindungsgemäßen Zusätze auch bei einem anderen Emulsionstyp wirksam sind.

Tabelle 2

35

Probe	Test	Log I·t	D _{min}	D _{max}
40 30	1	2,59	0,12	1,91
	2	2,25	0,11	1,93
	3	2,53	0,11	1,90

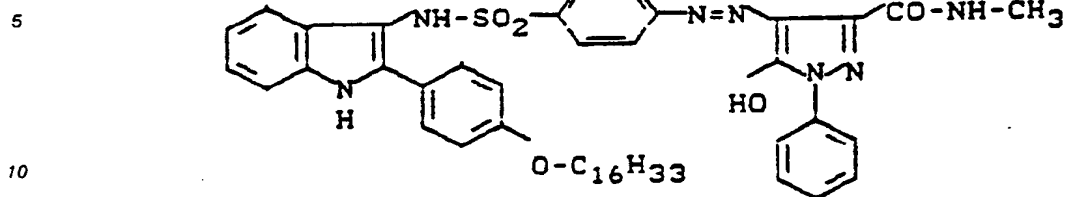
45

50

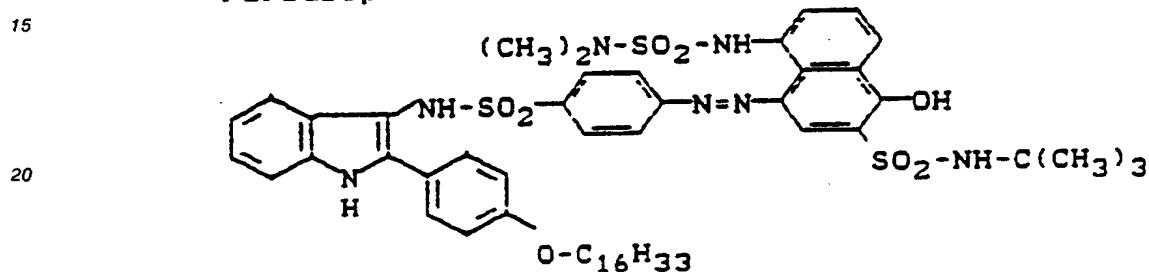
55

Formelanhang, Beispi 1 1-2

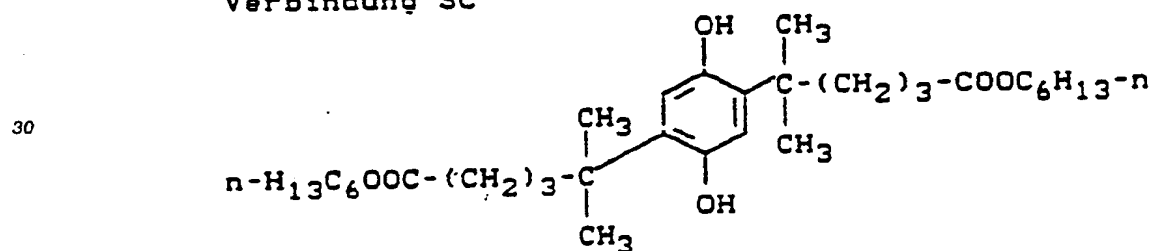
Farbabspalt r Y-1



Farbabspalter M-1



Verbindung SC



Verbindung WA



Vergleichssubstanz V-SH



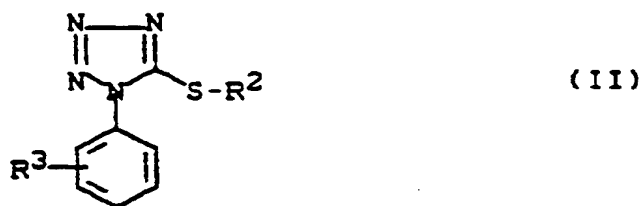
Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von farbigen Bildern nach dem fotografischen Farbdiffusionsverfahren, bei dem ein erstes blattförmiges Material, das auf einem Schichtträger mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens eine nicht-diffundierende farbgebende Verbindung enthält, die in der Lage ist, bei Entwicklung bildmäßig gespalten zu werden und dabei einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen, und/oder ein zweites nicht-lichtempfindliches blattförmiges Material, das ein Salz einer starken organischen Base und einer schwachen Säure enthält, mit einer wässrigen Flüssigkeit befeuchtet werden wird, die beiden blattförmigen Materialien in beschichtungsseitigem Kontakt miteinander auf 50 bis 100 °C erwärmt und anschließend voneinander getrennt werden, dadurch gekennzeichnet, daß das erste blattförmige lichtempfindliche Material eine Kombination der Verbindungen der Formeln I und II enthält



worin bedeuten

R¹ Wasserstoff, Alkyl mit bis zu 6 C-Atomen, Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder Substituenten, die zusammen einen ankondensierten Benzolring bilden,



worin bedeuten

R² eine bei der Entwicklung des Materials abspaltbare Gruppe,

R³ Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit bis zu 4 C-Atomen, Alkoxy, Carboxy, Carbalkoxy, Carbonamido oder Sulfonamido.

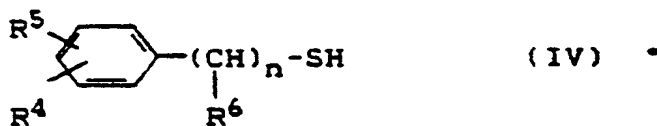
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das erste blattförmige lichtempfindliche Material zusätzlich mindestens eine Verbindung einer der Formeln III oder IV enthält



worin bedeuten

Q den erforderlichen Rest zur Vervollständigung einer heterocyclischen Gruppe mit 5- oder 6-gliedrigem heterocyclischen Ring,

X eine Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe oder einen Rest, der eine Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe enthält:



worin bedeuten:

R⁴ Wasserstoff, Alkyl mit bis zu 18 C-Atomen, Alkoxy oder Halogen.

R⁵ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit bis zu 18 C-Atomen.

R⁶ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit bis zu 3 C-Atomen.

n 0, 1 oder 2.

5 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein nicht lichtempfindliches blattförmiges Material verwendet wird, welches ein Beizmittel zur Fixierung des bildmäßig freigesetzten Farbstoffs enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein nicht lichtempfindliches blattförmiges Material verwendet wird, welches ein Guanidiniumsalz enthält.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 295 507
A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88108846.2

(51) Int. Cl.⁴: G03C 5/54 , G03C 1/20

(22) Anmeldetag: 03.06.88

(30) Priorität: 13.06.87 DE 3719880

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.12.88 Patentblatt 88/51(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL(89) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 07.06.89 Patentblatt 89/23

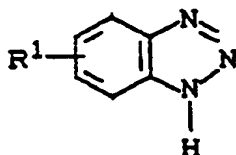
(71) Anmelder: AGFA-GEVAERT AG

D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: Peters, Manfred, Dr.
Gutenbergstrasse 25
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: Öhlschläger, Hans, Dr.
Am Katterbach 34
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: Kaluschke, Thomas
Metzholz 76a
D-5653 Leichlingen 2(DE)
Erfinder: Wingender, Kaspar
Rüttersweg 53
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: Schenk, Günther, Dr.
Rybnikerstrasse 6
D-5000 Köln 80(DE)
Erfinder: Boie, Immo, Dr.
Stöcken 13a
D-5653 Leichlingen(DE)

(54) **Farbfotografisches Wärmeentwicklungsverfahren.**

(57) Verfahren zur Herstellung von farbigen Bildern nach dem farbfotografischen Farbdiffusionsverfahren, wobei die Entwicklung durch Wärme und Wasser herbeigeführt wird. Die als Zusatz zum lichtempfindlichen Material verwendete Kombination von Antischleiermitteln, insbesondere die Kombination der Verbindungen der Formeln I und II, bewirkt eine deutlich verbesserte Lagerstabilität und Empfindlichkeitskonstanz bei guter D_{min}/D_{max} -Relation.

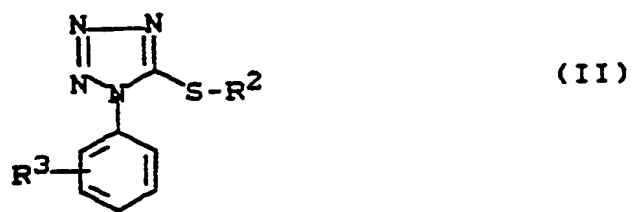


(I)

worin beduten

R¹ Wasserstoff, Alkyl mit bis zu 6 C-Atomen, Hydroxy, Halogen, Alkoxy oder Substituenten, die zusammen einen ankondensierten Benzolring bilden,

EP 0 295 507 A3



worin bedeuten

R^2 bei der Entwicklung des Materials abspaltbare Gruppe,

R^3 Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit bis zu 4 C-Atomen, Alkoxy, Carboxy, Carbalkoxy, Carbonamido oder Sulfonamido.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 8846

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y,D	DE-A-3 526 315 (FUJI PHOTO FILM) * Seite 9, Zeile 15 - Seite 10, Zeile 8; Seite 50, Zeilen 11-13,25-35; Seite 12, Formel XI; Seite 13, Zeile 1 - Seite 15, Zeile 26; Ansprüche 1,8 * ---	1-4	G 03 C 5/54 G 03 C 1/20
Y,D	EP-A-0 187 343 (FUJI PHOTO FILM) * Ansprüche * ---	1	
Y	GB-A-2 119 945 (KONISHIROKU PHOTO INDUSTRY) * Ansprüche 1,4 * ---	1,2	
Y	GB-A-2 156 091 (KONISHIROKU PHOTO INDUSTRY) * Ansprüche 10,11; Seite 6, Zeile 28 - Seite 7, Zeile 44 * ---	1	
Y	EP-A-0 160 996 (FUJI PHOTO FILM) * Seite 19, Zeilen 9-17; Ansprüche 1,6 * -----	1,4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			G 03 C 5 G 03 C 1
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 09-03-1989	
		Prüfer PHILOSOPH L. P.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (03.82) (P0401)

THIS PAGE BLANK (USPTO)